

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-36425

(43) 公開日 平成5年(1993)2月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	B	9062-4K		
C 2 5 D 3/12		8414-4K		
5/48		6919-4K		
7/00	G	6919-4K		
H 0 1 M 8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-38935

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72) 発明者 梅村 文夫

東京都調布市西つじヶ丘二丁目4番1号

東京電力株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 村田 幸雄

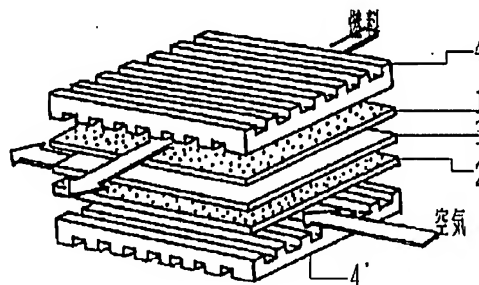
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用合金セパレータ及びその製造

方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、電気伝導性及び耐久性の優れた固体電解質型燃料電池用合金セパレータを低コストで供給する。

【構成】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池に使用される合金セパレータにおいて、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側にはNiメッキ層を、また空気極面側にはLaCrO₃層を湿式メッキ法を用いて設ける。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側にはニッケルメッキ層を、また空気極面側には LaCrO_3 系メッキ層を湿式メッキ処理で設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータ。

【請求項2】 メッキ層の厚さが $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池用合金セパレータ。

【請求項3】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させた LaCr 系メッキ層を酸化処理して LaCrO_3 系メッキ層を設けてセパレータを製造することを中心とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解質型燃料電池、特に改善された固体電解質型燃料電池用合金セパレータ及びその製造方法に関する。

【0002】

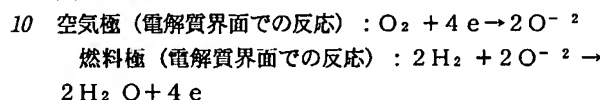
【従来の技術】従来より、水素のように酸化され易いガスと、酸素のように酸化力のあるガスとを電気化学的反応プロセスを経て反応させることにより、直流電力を得るようにした各種燃料電池が開発されており、そのうちの1つにイオン性電気伝導を示す固体電解質を用いる固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell) がある。該電池は、白金等の高価な貴金属触媒を必要とせず、エネルギー変換効率が高く、石炭化ガス等の低質燃料も使用できるなどの有利性がある。また、該電池は固体のみで構成されているため、他のリン酸電解質型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池のように液体電解質を扱う不利点がなく、かつ $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高い作動温度であるためこの廃熱を利用できるなどの利点がある。

【0003】該固体電解質型燃料電池には、平板型や円筒型のものがあり、例えば平板型の固体電解質型燃料電池の構成は、その単電池が図1に示すごとく、固体電解質 (例えば ZrO_2) 板3を一对の燃料極1と空気極2で挟持し、更にこれらを一对の多数の長溝付きセパレータ4、4'で挟持してなり、そしてこれら単電池は直列に接続されて集合電池とされ、実用的な電力の供給を可能化する。そしてこれら各単電池は、単電池間を上記直列接続のための電気的な接続機能と各電極板への反応ガス (燃料ガス及び空気) の供給通路を形成する機

2

能とを兼ね備えた導電性のセパレータ4を介して積層されている。

【0004】一般に、電解質板3は電解質の安定化ジルコニア等の焼結体であり、燃料極 (アノード) 1はニッケル多孔質焼結体よりなり、空気極 (カソード) 2はペロブスカイト酸化物焼結体を主体とするものであって、燃料極1とセパレータ4との間に燃料である水素が導入され、また空気極2とセパレータ4'との間に酸素、空気等が導入され、下記反応により、起電力が生成する。



【0005】セパレータ4、4'は通常、セラミックあるいは耐熱合金で構成され、互いに直交して設けられ、該セパレータ4、4'の対向面には多数の長溝からなる燃料又は空気の通路が形成され、それらに燃料又は空気が分流供給される。セパレータ4、4'の材質としては、 LaCrO_3 、Mg添加 LaCrO_3 、Sr添加 LaCrO_3 等の LaCrO_3 系セラミックあるいは例えば、Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系、Fe-Cr-Al系等の耐熱合金の使用が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記セパレータは、前述のごとく単位電池間で電気的な接続機能と各電極板への燃料及び空気の供給通路を形成する機能を備える必要から、良電気導性が要求され、また空気と燃料ガスとの混合を阻止することが要求されている。しかしながら、前記耐熱合金セパレータは、 1000°C 付近の高温で使用されるため、空気極側では母金属 (鉄、ニッケル等) を主体とする酸化物と共に合金元素を主体とする酸化物膜 (Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等) の両方が形成される。また燃料側には合金元素を主体とする酸化物 (Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等) の膜が形成される。その結果電気導性が低下し、単位電池間の電気的な接続機能が損なわれてしまう。また、空気極側では厚い皮膜が形成されるためにセル (空気極/電解質/燃料極) を破壊してしまう。

【0007】そこで、これら膜の形成を阻止して電気導性の低下を回避するため、溶射法やスラリーコーティング法等により、 LaCrO_3 系、 LaMnO_3 系、 LaCoO_3 系のコーティングを施すことが検討されたが、これらの方法では緻密な膜の形成が困難であり、セパレータの酸化防止にはあまり役立たなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記セパレータの電気的な接続機能の低下を阻止すべく、研究の結果、セパレータにある種の金属又は金属酸化物を湿式メッキすることにより、セパレータの酸化防止に役立ち、かつ電気的な接続機能の低下も阻止できることを見いだ

3

した。すなわち本発明は、固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータからなる固体電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ4、4'を耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極1面側にはニッケルメッキ層4aを、また空気極2面側にはLaCrO₃系メッキ層4bを湿式法を適用することにより設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータ、及び固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータを耐熱合金で構成し、

かつ該セパレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させたLaCr系メッキ層を酸化処理してLaCrO₃系メッキ層を設けてセパレータを製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータの製造方法である。

【0009】本発明において、耐熱合金としては、Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系又はFe-Cr-Al系等が挙げられる。メッキ層として、燃料極1面側にNiメッキ層4aを施した理由は、耐熱合金元素が酸化され、Cr₂O₃やAl₂O₃等の高抵抗皮膜が形成されないようにするためであり、また空気極2面側にLaCrO₃層4bを形成させた理由は、LaCr₂O₃は電気伝導性が良好で、かつ耐酸化性にも優れ、Cr₂O₃やAl₂O₃等の高抵抗皮膜の形成を防止するからである。

【0010】上記本発明において、メッキ層の厚さは3～30μmが好ましく、そのメッキ法は湿式電気メッキ法により燃料極側にはニッケルメッキを形成する。また空気極側のLaCrO₃層はLaCrメッキを施した後、

また空気極側のLaCrO₃層はLaCrメッキを施した後、に実運転酸化処理を行うことにより形成することができる。メッキ層の厚さが3μmより薄いと、酸化防止の効果が薄く、また30μmを越えると電気抵抗が増大することになる。よって厚さは3～30μmで、電気的な接続機能の低下を十分に阻止することができる。

【0011】なお、上記ニッケルメッキの代わりにコバルトメッキを施しても良結果が得られる。LaCrO₃系としては、LaCrO₃のほか、La_{0.9}Mg_{0.1}CrO₃、La_{0.9}Sr_{0.1}CrO₃等が好ましく、同様に湿式メッキ法で形成できる。

【0012】セパレータの断面構造としては、例えば図2の(A)に示すとき、燃料極面側と空気極面側の各長溝を表裏に設けてなる一体型、また図2の(B)に図示するとき、燃料極側部材と空気極側部材の中間に耐熱合金をサンドウィッチに挟持した3分割型、さらに図2(C)に示す燃料極面側薄板と、空気極面側薄板とで構成する2分割型等が挙げられる。なお、図中4aはN

4

iメッキ層、4bはLaCrO₃メッキ層を表す。

【0013】

【実施例】以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。合金セパレータとして、Ni-Cr-Mo合金を使用し、燃料極側の面にNi層を、空気極側の面にLaCrO₃層を被覆した。Ni層は、硫酸ニッケル(NiSO₄・6H₂O)浴を用い、2～10A/dm²の電流密度で、厚さ20～30μmに電析させた。LaCrO₃層は[(NH₄)₂Cr₂O₇+La(NO₃)₃]浴を用い、定電位(-2.0V～-1.5VsSCE)電析で、La/Crモル比1の数μmの厚さの皮膜を形成した後、700℃～1000℃の空气中酸化処理でLaCrO₃層にした。

【0014】こうして得られた合金セパレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を図3に示した。また同図にはメッキ層を設けていない合金セパレータを使用したときの出力特性の経時変化も示した。同図からみて、メッキを施していない合金セパレータを使用した場合に比較して、本実施例のメッキ処理をした合金セパレータの場合のほうが、長時間運転による性能低下の程度が少ないことが解る。運転後の合金セパレータを観察すると、実施例のメッキ処理したセパレータはあまり変化していないが、無処理のものには厚い酸化皮膜が形成されていた。実施例のメッキ処理材の性能低下が少ない理由は、酸化膜の形成が抑制され、電気抵抗の増加が少なかったためである。

【0015】

【発明の効果】上述のとおり、本発明の合金セパレータは低コストで電気的な接続機能の低下のないものであり、該セパレータを有する固体電解質型燃料電池は連続使用による性能低下のない優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体電解質型燃料電池の単電池の分解斜視説明図。

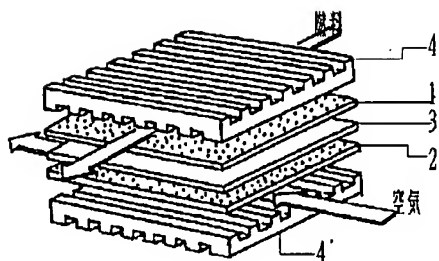
【図2】本発明実施例の平板型固体電解質型燃料電池の各種セパレータの断面構造図。

【図3】実施例の合金セパレータ及びメッキ処理を施していない合金セパレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を示すグラフ図。

40 【符号の説明】

- 1：燃料極、
- 2：空気極、
- 3：固体電解質板、
- 4、4'：セパレータ、
- 4a：Niメッキ層、
- 4b：LaCrO₃メッキ層

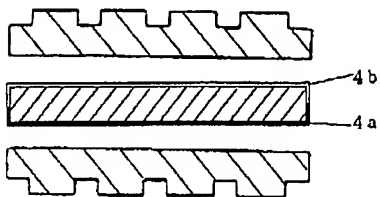
【図1】



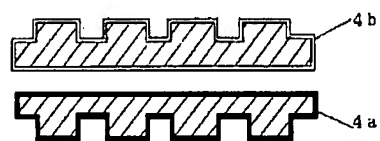
【図2】



(A) 一体型

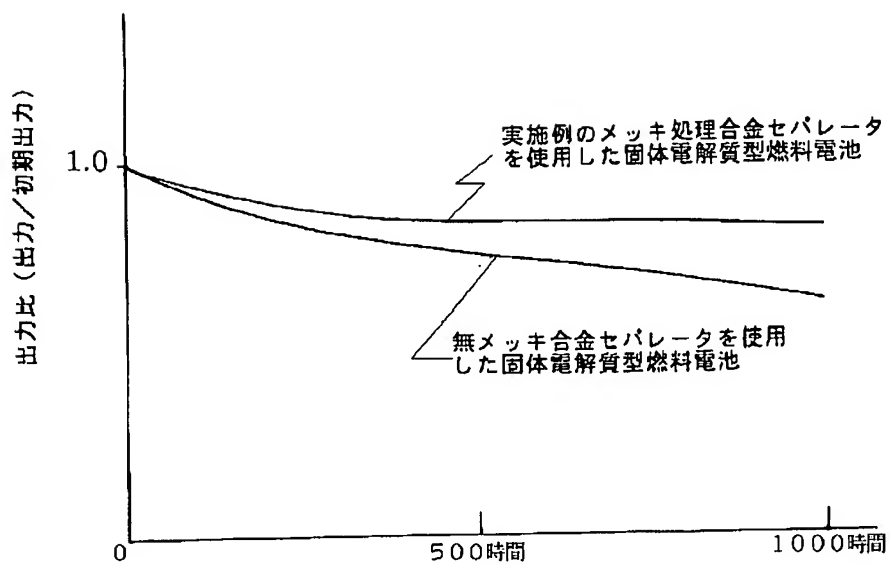


(B) 3分割型



(C) 2分割型

【図3】



Publication number : 05-036425

Date of publication of application : 12.02.1993

Int.Cl. H01M 8/02 C25D 3/12 C25D 5/48

5 C25D 7/00 H01M 8/12

Application number : 03-038935

Applicant : TOKYO ELECTRIC POWER CO INC:THE

Date of filing : 12.02.1991

10 Inventor :

UMEMURA FUMIO

ALLOY SEPARATOR FOR SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND
MANUFACTURE OF THE SAME

15

[Abstract]

PURPOSE: To economically manufacture a separator having high electric conductivity and durability by forming a separator from a heat resisting alloy material, and providing predetermined plating layers by wet plating
20 on required surfaces of the separator, respectively.

CONSTITUTION: Separators 4, 4' are formed from heat resisting alloy material, and a Ni plating layer and a LaCrO₃ plating layer are provided by wet plating on the respective surfaces opposite to a fuel electrode 1 and an air electrode 2 of the separators 4, 4'. These plating layers prevent the
25 formation of oxidized films on the opposite surfaces to the respective

electrodes of the separators, and an alloy separator for solid electrolytic fuel battery economically enhanced in electric conductivity and durability is provided.

[Claims]

[Claim 1] An alloy separator for solid electrolytic fuel cell with high electric conductivity, having a solid electrolyte, a fuel electrode, an air electrode, and a separator, comprising:

- 5 a separator consisted of a heat resisting alloy material;
 a nickel plating layer formed by a wet plating on the surface
 having fuel electrode of said separator; and
 a LaCrO₃ plating layer formed by wet plating on the surface
 having an air electrode.

10

[Claim 2] The alloy separator for solid electrolyte fuel cell of Claim 1, wherein the plating layers have a thickness between 3 and 30 μm.

[Claim 3] The method of preparing an alloy separator for solid electrolyte
15 **fuel cell with high electric conductivity, having a solid electrolyte, a fuel electrode, an air electrode, and a separator, comprising:**

- forming a separator by using a heat resisting alloy material;
 forming a Nickel plating layer by wet plating on the surface
 of said separator having a fuel electrode; and
20 forming a LaCrO₃ plating layer by oxidizing a LaCr-based
 plating layer that has been electro-deposited by wet plating
 on the surface of said separator having an air electrode.

25 **[Title of the invention]**

ALLOY SEPARATOR FOR SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND MANUFACTURE OF THE SAME

[Detailed Description]

[Field of the Invention] The present invention relates to a solid electrolytic fuel cell, and more particularly to a method of preparing an alloy separator for solid electrolyte fuel cell with high electric conductivity.

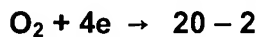
[Description of the Prior Art] Traditionally, a number of electrolyte fuel cell that uses the direct current energy obtain by a chemical reaction process between gas that can easily be oxidized, such as hydrogen, and gas that have oxidizing power, such as oxygen. An example of such is a solid electrolyte fuel cell (solid oxide fuel cell) that uses a solid electrolyte that exhibits ionic electric conduction. The above-mentioned cell has advantages of: not requiring a higher value metal catalyst such as platinum, having a high efficiency of energy transition, and a low quality fuel such as a coal gas can be used. Moreover, since the cell only in a solid form, no problems arise when treating a liquid electrolyte such as a phosphate electrolyte fuel cell or a melting carbonate fuel cell. Another advantage is that the waste heat of the high reaction temperature of the cell ranging from 800 to 1000 °C can be used.

The above-mentioned solid electrolytic fuel cell can be in a plane or a cylinder shape. For example, as the structure of a single plane-shaped solid electrolytic fuel cell shown in Figure 1, a solid electrolyte (e.g. ZrO_2) plate 3 was inserted between a pair of fuel electrodes 1 and an air electrode 2. Then, they were inserted into separators 4 and 4' that have

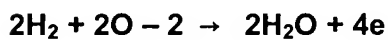
numerous pairs of long grooves. Such single cells are connected in a series to become a stack, which can provide a practical electric power supply. Moreover, each unit of the fuel cells is separated by the separator 4, which has a function of providing an electrical connection between the fuel cells connected in a series and a function of supplying a pathway for reactant gases (fuel gas and air).

In general, the electrolyte plate 3 is a sintered body, such as a stabilized oxide zirconium; the fuel electrode (anode) 1 is formed of a sintered body of porous nickel; and the air electrode (cathode) 2 is consisted mainly of sintered body of perovskite oxide. Hydrogen is introduced between the fuel electrode 1 and the separator 4 and oxygen and air are introduced between the air electrode 2 and the separator 4', thereby producing electromotive force by the reactions as follows.

Air electrode (reaction on the surface of the electrolyte):



Fuel electrode (reaction on the surface of the electrolyte):



The separators 4 and 4' is ordinarily formed of ceramic heat resisting alloy and are provided in an orthogonal structure. The opposite plates of the separators 4 and 4' are consisted of multiple long grooves that act as an air or a fuel pathway, to which air or fuel is supplied. As a material for the separators 4 and 4', LaCrO₃-based ceramic, such as LaCrO₃, Mg-added LaCrO₃, Sr-added LaCrO₃, or heat resisting alloy, such as Fe-Cr based, Fe-

Cr-Ni based, Ni-Cr based, Ni-Cr-Mo based, Fe-Al based, and Fe-Cr-Al based materials are now in trials to be used.

[Object of the Invention]

5 As described above, the separator needs to achieve an enhanced function of electrical connection between the cells and form a pathway for the passage of fuel and air from the electrode plates. Thus, not only a good electric conductivity is necessary, but also, keeping air separate from fuel gas is necessary. However, because the above-mentioned heat resisting
10 alloy separator is used at a high temperature surrounding 1000 °C, an oxide film (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) that have the oxides that are based on parent metals (iron or nickel, etc.) and alloy elements as the main structure are both formed. As a result, the electrical conductivity is decreased, and the electrical connection between the electric cells is damaged. Moreover,
15 due to the formation of a thick film at the side of the air electrode, the cell (air electrode/electrolyte/fuel electrode) is destroyed.

Therefore, in order to hinder the formation of the films and to prevent the decrease in the electric conductivity, LaCrO_3 based, LaMnO_3 based and
20 LaCoO_3 based materials were coated using the metal spraying or the slurry coating methods. However, since a fine film could not be easily achieved by using those methods, oxidation of the separator could not be prevented.

25 **[Means to Solve the Problem]** In order to prevent the decrease in the

electric conductivity, the inventors of the present invention found that the oxidation of a separator could be prevented by using a wet plating method of any type of metal or metal oxides, and furthermore, that the method also prevents the decrease in electric conductivity. In other words, the present invention provides an alloy separator for solid electrolytic fuel cell having a fuel electrode, an air electrode, and a separator, wherein the separators 4 and 4' are consisted of heat resisting alloy, the fuel electrode 1 of the separator has a nickel plating layer 4a, and the air electrode 2 has a LaCrO_3 plating layer 4b by applying a wet plating method. Additionally a method to prepare an alloy separator for solid electrolytic fuel cell having a solid electrolyte, a fuel electrode, an air electrode, and a separator, characterized in making the separator using heat resisting alloy, forming a nickel plating layer on the fuel electrode side of said separator, and forming a LaCrO_3 plating layer by oxidizing LaCr-based plating layer, which is electro-deposited using a wet plating method, on the air electrode side of said separator.

According to the present invention, the thickness of the plating layers is preferably 3 to 30 μm and a nickel plating is formed on the fuel electrode using the wet plating method. Moreover, a LaCrO_3 plating layer on the air electrode is formed by plating LaCr followed by an oxidation treatment under a real operating condition. If the plating layer is less than 3 μm thick, the prevention of the oxidation is less effective. Furthermore, if the plating layer is more than 30 μm thick, the resistance is enhanced. Therefore, the electrical connection function is prevented enough at a

thickness between 3 to 30 μm .

Moreover, a good result could also be achieved by using cobalt plating instead of the nickel plating. For LaCrO_3 , it is preferable to use, other than LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$. Furthermore, the same wet plating method can be used.

The sectional structure of the separator can be in the form of one body that has long grooves on both of the fuel electrode side and the air electrode side, an example of which is shown in Figure 2 (A); a three part-type structure having a fuel electrode part, an air electrode part and a heat resisting alloy sandwiched therebetween as shown in Figure 2 (B); and a two part-type structure having a fuel electrode plate and an air electrode plate as shown in Figure 2 (C). In addition, in the figure, 4a is the nickel plating layer and 4b is LaCrO_3 plating layer.

[Example] The following is an example of the present invention described in detail.

Ni-Cr-Mo alloy, nickel layer for the fuel electrode, and LaCrO_3 layer for the air electrode were used for an alloy separator. For the nickel layer, nickel sulfate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bath at 2 to 10 A/dm^2 current density and 20 to 30 μm thickness was used to be electro-deposited. For LaCrO_3 layer, $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{La}(\text{NO}_3)_3]$ bath was used to electro-deposit at an electrical potential (-2.0 V to -1.5 V c sSCE), followed by forming a film having several μm per 1 La/Cr molar ratio and undergoing oxidation between 700

°C to 1000 °C under air.

Figure 3 shows the changes in the generating capacity over a period of time when the alloy separator thusly obtained was used for a solid electrolytic fuel cell. In addition, the same figure also shows the results when an alloy separator without the plating layer.

As shown in the figure, comparing with the alloy separator without the plating layer, the magnitude of the decrease in capacity of the plated alloy separators was much less after a long period of operation. When the alloy separators were observed after the operation, the alloy separator that were plated was seldom changed, while the one without the plating layer showed thick oxide film formed on it. The little degradation of the function of the plated alloy separator was due to a small amount of increase in electric resistance caused by controlled formation of oxide films.

[Effect of the Invention] As explained above, the alloy separator of the present invention prevents the decrease in the electrical connection function at a low cost, and provides a solid electrolytic fuel cell that contains such separator, thereby providing an advantageous electric cell whose capacity does not decrease over a continuous use.

[Brief Description of the Drawing]

[Fig. 1] A perspective exploded illustration of a solid electrolytic fuel cell.

[Fig. 2] A structural sectional view of each type of the separators for a plane-shaped solid electrolytic fuel cell according to the example.

[Fig. 3] A graph showing the changes in the generating capacity over a period of time when the alloy separator with and without plating were used

5 for a solid electrolytic fuel cell.

[Explanation of the References] 1: Fuel Electrode, 2: Air Electrode, 3: Solid Electrolyte Plate, 4, 4': Separator, 4a: Nickel Plating Layer, 4b: LaCrO_3 Plating Layer